

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第5期

Vol.38 No.5

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京工业区分夏季二次有机气溶胶浓度估算及来源解析	刘静达, 安俊琳, 张玉欣, 师远哲, 林旭 (1733)
南京北郊大气细粒子在人体呼吸系统沉积特性	梁静舒, 安俊琳, 王红磊, 张玉欣, 王俊秀, 施双双, 王潇 (1743)
广西北海涠洲岛春季大气颗粒物浓度特征及影响因素	高元官, 张凯, 王体健, 陈志明, 耿红, 孟凡 (1753)
神农架大九湖大气中的多环芳烃	金梦云, 邢新丽, 柯艳萍, 郑煌, 胡天鹏, 孙焰, 丁洋, 李绘, 张泽洲, 祁士华 (1760)
沧州市春季 NMHCs 空间分布特征	段菁春, 周雪明, 张鹤丰, 谭吉华, 胡京南, 柴发合 (1769)
北京市民用燃煤烟气中气态污染物排放特征	梁云平, 张大伟, 林安国, 马召辉, 郭晓东 (1775)
生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析	邵珠泽, 郑国砥, 王元刚, 高定, 朱彦莉, 陈同斌, 聂二旗 (1783)
低温等离子体对复合 CVOCs 的降解特性	姜理英, 张迪, 郭海倩, 缪晶晶, 陈怡伶, 李慧 (1792)
运城市道路扬尘化学组成特征及来源分析	武媛媛, 李如梅, 彭林, 端允, 王海京, 李颖慧, 白慧玲, 牟玲 (1799)
高架道路周边建筑物灰尘重金属污染风险: 以常州市为例	姚静波, 王明新, 齐今笛, 孙向武, 张文艺 (1807)
上海降水中氢氧同位素特征及与 ENSO 的关系	董小芳, 邓黄月, 张彦, 朱志鹏, 王琳, 郑祥民, 周立旻 (1817)
DOC + CDPF 对重型柴油车排放特性的影响	张允华, 楼狄明, 谭丕强, 胡志远 (1828)
我国重点城市饮用水中砷健康累积风险评价	张秋秋, 潘申龄, 刘伟, 张昱, 安伟 (1835)
基于 Monte Carlo 模拟法对水源水体中微囊藻毒素的健康风险评估	王阳, 徐明芳, 耿梦梦, 黎明, 耿耕南 (1842)
北京城区水体中 PPCPs 的分布特征及潜在风险	张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 赵晓辉, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼 (1852)
长江口及邻近海域春夏季有色溶解有机物时空分布特征及主要影响因素	孙语嫣, 白莹, 苏荣国, 石晓勇 (1863)
垃圾填埋有色溶解性有机质与铜络合机制	肖晓, 何小松, 高如泰, 席北斗, 张慧, 黄彩红, 李丹, 袁志业 (1873)
3 种生物滞留设计对城市地表径流溶解性氮的去除作用	李立青, 胡楠, 刘雨情, 涂声亮, 陈华超 (1881)
三峡库区小流域稻田空间格局对氮磷流失影响	陈成龙, 高明, 倪九派, 谢德体, 邓华 (1889)
NO ₃ ⁻ -N 负荷对树皮填料人工湿地早期反硝化及释碳速率的影响	姜应和, 李瑶, 张莹, 张翔凌 (1898)
湿地基质及阴极面积对人工湿地型微生物燃料电池去除偶氮染料同步产电的影响	李薛晓, 程思超, 方舟, 李先宁 (1904)
阳极材料对 6 L 微生物燃料电池性能及有机废水处理效果的影响	丁为俊, 于立亮, 陈杰, 成少安 (1911)
臭氧-混凝交互作用对水体有机物的影响	刘海龙, 付晶森, 郭雪峰, 柴建恬, 张忠民 (1918)
紫外线和次氯酸钠对 <i>Escherichia coli</i> 和 Poliovirus 的消毒作用	徐丽梅, 张崇森, 王晓昌, 吉铮, 周进宏 (1928)
不同沉淀 pH 值条件下制备的水合氧化铝对水中磷酸盐的吸附作用	王星星, 林建伟, 詹艳慧, 张志斌, 邢云青, 姜博汇, 储鸣 (1936)
树脂基纳米钛铝氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟	陈家凯, 聂广泽, 刘志英, 姚远, 徐炎华 (1947)
灼烧净水污泥投加方式对磷吸附和磷形态的影响	朱培颖, 李大鹏, 于胜楠 (1957)
城市污水管网中污染物冲刷与沉积规律	桑浪涛, 石烜, 张彤, 付博文, 金鹏康 (1965)
11 种邻苯二甲酸酯在好氧污水处理系统中的归趋	周林军, 古文, 刘济宁, 石利利, 徐炎华 (1972)
反硝化抑制硫酸盐还原的工艺特性	金鹏康, 杨珍瑞, 李蓉, 李岩, 周立辉 (1982)
Fe ⁽⁰⁾ -活性炭强化短程反硝化脱氮及影响因素	吕永涛, 刘婷, 曾玉莲, 孙婷, 张瑶, 王磊 (1991)
两种不同抑制策略下部分亚硝化系统运行特性比较	李惠娟, 彭党聪, 陈国燕, 王博, 姚倩, 卓杨 (1997)
基质比对 ABR 厌氧氨氧化工艺脱氮性能的影响	闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (2006)
温度对 SCSC-S/Fe 复合系统脱氮除磷及微生物群落特性的影响	范军辉, 郝瑞霞, 朱晓霞, 万京京, 刘思远, 王丽沙 (2012)
SCAR 处理城市生活污水的效能及其微生物群落动态分析	杨波, 徐辉, 冯修平, 李方, 田晴, 马春燕 (2021)
喹啉降解菌 <i>Ochrobactrum</i> sp. 的好氧降解特性及其在焦化废水中的生物强化作用	徐伟超, 吴翠平, 张玉秀, 张琪, 张怡鸣 (2030)
锰氧化菌 <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16 的锰氧化特性和氧化机制	万文结, 薛芷筠, 张泽文, 何冬兰 (2036)
温度对海洋厌氧氨氧化菌脱氮效能的影响	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (2044)
包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析	许晓毅, 尤晓露, 吕晨培, 王斌, 胡碧波 (2052)
强化两相污泥高固厌氧消化系统的微生物群落	曹知平, 吴静, 左剑恶, 王晓璐, 王翀, 王广启, 王凯军, 钱易 (2059)
三峡库区城乡消落带人工植被恢复土壤放线菌多样性特征	秦红, 任庆水, 杨文航, 李昌晓 (2065)
川中丘陵区农田源头沟渠玉米季中氧化亚氮排放及其影响因素	田琳琳, 朱波, 汪涛, 赵原, 董宏伟, 任光前, 胡磊 (2074)
双氰胺对冬闲稻田和油菜地 N ₂ O 排放的影响	伍延正, 张苗苗, 秦红灵, 陈春兰, 王娟, 魏文学, 李勇 (2084)
生物炭介导的不同地表条件下土壤 N ₂ O 的排放特征	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 张迪, 陈威, 王向前, 陈窈君, 刘扬 (2093)
垄作秸秆覆盖下西南地区蚕豆田土壤呼吸与有机碳特征	熊瑛, 王龙昌, 杜娟, 赵琳璐, 周泉, 张赛 (2102)
广东省土壤 Cd 含量空间分布预测	孙慧, 郭治兴, 郭颖, 袁宇志, 柴敏, 毕如田, 杨静 (2111)
宿鸭湖沉积物重金属空间分布及潜在生态风险评价	张鹏岩, 康国华, 庞博, 郭依, 何坚坚, 秦明周 (2125)
腐殖酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响	王青清, 蒋珍茂, 王俊, 魏世强 (2136)
紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征	李秋言, 赵秀兰 (2146)
生物炭增强黄绵土对西替利嗪的吸附作用	吴志娟, 毕二平 (2154)
两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制	王彤彤, 马江波, 曲东, 张晓媛, 郑纪勇, 张兴昌 (2161)
牛粪源蛭蚶及其生物炭对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 的吸附特性	杜文慧, 朱维琴, 潘晓慧, 沈旭阳, 陈思远, 陈可乐, 坎吉汗·木沙拉, 张杭君, 丁颖 (2172)
C ₃ N ₄ /BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制	鲍玥, 周旻昀, 邹骏华, 史宇滨, 万先凯, 史惠祥 (2182)
《环境科学》征稿简则 (2020) 《环境科学》征订启事 (2035) 信息 (1782, 1798, 1827)	

基于 Monte Carlo 模拟法对水源水体中微囊藻毒素的健康风险评估

王阳^{1,2}, 徐明芳^{1,2*}, 耿梦梦¹, 黎明¹, 陈耕南¹

(1. 暨南大学生命科学技术学院, 广州 510632; 2. 暨南大学应急管理研究中心, 广州 510632)

摘要: 调查水源水体中微囊藻毒素 MCs (MC-RR、MC-LR 和 MC-YR) 的污染情况, 结合调查情况应用蒙特卡洛法 (Monte Carlo) 模拟量化人群通过饮水途径摄入微囊藻毒素的风险。在珠江西航道沿线设置 5 个采样点, 在 2016 年 1~6 月期间共采集 90 份水样, 根据国标 (GB/T 20466-2006) 推荐的 HPLC 方法检测水体中的微囊藻毒素, 运用专业风险评估软件 @Risk7.0, 构建非参数概率评估模型, 对通过饮水途径摄入微囊藻毒素 (暴露) 风险进行概率评估。对随机采集 90 份水源水体中微囊藻毒素 MCs 质量浓度检测值进行分布拟合, 并运用 Chi-Squared、Anderson-Darling、Kolmogorov-Smirnov 这 3 种统计方法进行拟合度检验, 根据 3 种评估拟合结果, 确定最佳拟合分布模型。结果表明, 在检测的 90 个水样品中, MC-RR 的检出率最高, 达到 51.11%, 质量浓度范围为 $0.0017 \sim 0.3863 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 其次为 MC-LR 和 MC-YR, 检出率分别是 47.78% 和 21.11%, 质量浓度范围分别是 $0.0285 \sim 0.2796 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.0030 \sim 0.1362 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 水源水体中 3 种微囊藻毒素以 MC-RR 为主, 最大检出质量浓度为 $0.3863 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, MC-YR 的含量最低。采用软件 @Risk7.0 分布拟合结果显示, MC-LR 质量浓度最适的拟合分布为 ExtValueMin 模型 (0.11391, 0.098462), MC-RR 质量浓度最适的拟合分布为 Logistic (0.058064, 0.053044)。健康风险评估表明, MC-LR 对人体健康危害的风险高于 MC-RR 的风险, 儿童比成人更易于受到 MCs 污染的威胁。MC-LR 对儿童健康危害的致癌年风险数值大于美国环保署 (USEPA) 推荐的最大可接受风险水平 1×10^{-4} ; MC-LR 对成人的致癌暴露年风险数值大于国际辐射防护委员会 (ICRP) 推荐的最大可接受风险水平 5×10^{-5} , 表明水源水体中的 MCs 对人体健康存在潜在的危害, 有必要加强饮用水源水体的保护与监控, 为有效控制水源地水质污染和更好地保障人民健康奠定基础。

关键词: 微囊藻毒素; @Risk7.0; 污染特征; 蒙特卡洛法; 健康风险评价

中图分类号: X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)05-1842-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201608167

Health Risk Assessment of Microcystins from Drinking Water Source by Monte Carlo Simulation Method

WANG Yang^{1,2}, XU Ming-fang^{1,2*}, GENG Meng-meng¹, LI Ming¹, CHEN Geng-nan¹

(1. Life Science and Technology College, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Research Center of Emergency Management, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: To investigate the microcystins (MCs: MC-RR, MC-LR and MC-YR) exposure from drinking water source and to assess the health risk using Monte Carlo simulation method. 90 samples randomly collected from five sample points set along the river were determined using the national standard method (GB/T 20466-2006) during the period of January to June 2016. Professional risk assessment software @Risk7.0 was used to evaluate the dietary intake (exposure) risk of MCs based on building a nonparametric probabilistic evaluation model. First, 90 samples with the MCs were collected for fitting of distribution and the optimal fitting distribution model was selected from the results of three statistical test methods: the Chi-Squared test, the Anderson-Darling test and the Kolmogorov-Smirnov test. Of the 90 water samples tested, the most frequently detectable MCs was MC-RR with the detectable rate of up to 51.11% within the content range of $0.0017 \sim 0.3863 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, followed by 47.78% of MC-LR within the range of $0.0285 \sim 0.2796 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and 21.11% of MC-YR within $0.0030 \sim 0.1362 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. These results indicated that vast majority of MCs in testing samples were at relatively low levels with the highest concentration of MC-RR at $0.3863 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and MC-YR concentration was the lowest from drinking water source. The fit distribution of MC-LR concentration was the ExtValueMin (0.11391, 0.098462) and that of MC-RR was Logistic (0.058064, 0.053044) (the first number was μ as the position parameter, the second number was σ as the scale parameter). The result indicated that health risks of MC-LR from drinking water source were higher than those of MC-RR and MCs pollution and would lead to high potential health risks especially for children. The health risks caused by the MC-LR from drinking water source for children were significantly higher than the maximum allowance levels recommended by USEPA (1×10^{-4}), and the health risks caused by the MC-LR from drinking water source for adults were significantly higher than the maximum allowance levels recommended by ICRP (5×10^{-5}). Therefore, it is necessary to strengthen the protection and monitoring of drinking water source for

收稿日期: 2016-08-24; 修订日期: 2016-12-22

基金项目: 暨南大学应急管理研究中心重大项目 (JD2015008); 广东省科技计划项目 (2009B011300003)

作者简介: 王阳 (1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水安全, E-mail: wangyang5221@126.com

* 通信作者, E-mail: xumingfang@jnu.edu.cn

effective control of water pollution and protection of human health.

Key words: microcystins (MCs); @Risk7.0; pollution characteristics; Monte Carlo method; health risk assessment

微囊藻毒素 (microcystins, MCs) 主要是由铜绿微囊藻 (*Microcystis aeruginosa*) 产生的细胞内毒素, 具有生物活性的单环七肽化合物, 相对分子量约为 1 000^[1], 结构为: 环 (-D-Ala-L-X-D-MeAsp-Z-Adda-D-Glu-Mdha), 如图 1 所示。

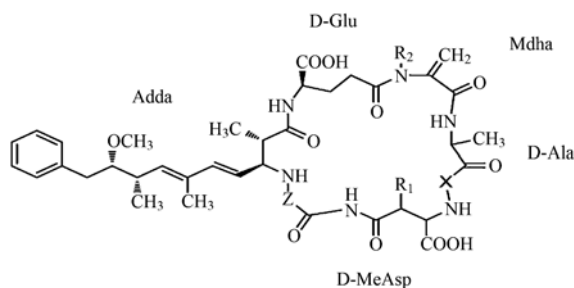


图 1 MCs 分子结构

Fig. 1 General structure of microcystins

图 1 中: L 为左旋; D 为右旋. MeAsp 为 D-赤-β-甲基天冬氨酸; Adda 为 (2s,3s,8s,9s)-3-氨基-9-甲氧基-2,6,8-三甲基-10-苯基-4,6-二烯酸; Mdha 为 N-甲基脱氢丙氨酸. X 和 Z 为两种可变的 L-氨基酸, 目前已发现下列 3 种 XZ 组合的藻毒素毒性较大: LR、RR 和 YR, 其中 L、R、Y 分别代表 Leu(亮氨酸)、Arg(精氨酸)和 Tyr(酪氨酸)^[2], 构成环状七肽的 7 个氨基酸, 由于 X 和 Z 的不同及 Masp 和 Adda 的甲基化或去甲基化产生的差异, 可以形成多种不同的微囊藻毒素异构体, 其中分布最广泛、毒性较强的是微囊藻毒素 MC-LR、MC-RR 和 MC-YR, 这些毒素在细胞内合成, 细胞破裂后释放出来, 导致水体中微囊藻毒素 MCs 的出现, 微囊藻毒素能抑制控制生化过程的生物体蛋白磷酸酶, 是一种强烈的肝肿瘤促进剂^[3], 这些类次级代谢产物严重危害人类和其他生物的安全. 流行病学调查提示饮用水源中的微囊藻毒素 MCs 与人群肝癌、大肠癌发病率以及男性胃癌死亡率上升具有相关性. 目前, 微囊藻毒素 MCs、黄曲霉毒素和乙肝病毒已成为环境中致肝癌的三大危险因素^[4].

广州市地处南方丰水区, 境内河流水系发达, 大小河流(涌)众多, 水域面积广阔, 集雨面积在 100 km² 以上的河流有 22 条, 老八区主要河涌有 231 条, 总长约 913 km. 目前广州市饮用水源地主要划分为西北部、东部和南部水源地. 主要有巴江水厂、江村水厂、南洲水厂、沙湾水厂、石门水厂、西村水厂、西洲水厂、新塘水厂和秀全水厂等 9 家自

来水厂, 共 8 个水源, 年实际总供水量约 15.78 亿 t, 服务人口超一千多万人. 据专家预测, 至 2020 年, 总需水量约为每年 73 亿 m³. 在广州市自来水管网的 9 座水厂中, 占广州供水量 70% 以上的西村、石门、江村三座水厂, 均位于广州珠江西航道西北部, 是供应市中心区居民的主要水源, 由于均为地表水水源, 涨潮时将污水上溯, 都受到以有机物为主生活污水的污染. 广州市地处亚热带地区, 长年温度偏高, 广州市江河饮用水源沿岸城市的一些水厂, 在春夏季一直受到水体中过量生长藻类的困扰, 每年夏季蓝藻暴发时, 水中藻类死亡后, 藻毒素释放出来, 在水中自然降解过程漫长, 而传统饮用水净化工艺无法有效去除藻毒素^[5], 淡水水体中的蓝藻毒素已成为全球性的环境问题.

近年来开展了饮用水源水体微囊藻毒素健康风险评估工作研究, 其中暴露评估是风险评估的关键步骤. 在暴露评估中运用 Monte Carlo 模拟技术建立系统或决策问题的数学或逻辑模型, 并以该模型进行实验, 以获得对系统行为的认识或帮助解决决策问题的过程, 它的主要优点在于它将问题或系统的任何适当假设模型化的能力^[6]. 同时应用 Monte Carlo 法模拟风险评估模型中的不确定性因素, 通过采集有限的样本来预测总体的情况, 对风险的不确定性进行更为直观地表述, 更符合风险的不确定性本质, 且有预测性, 可为风险管理者及决策者提供更为直观和科学的依据, 因而更具有优势^[7,8], 美国环保署在风险分析政策中已经将其定为基本方法^[9]. 目前国际上广泛采用美国 Palisade 公司开发 @Risk^[10,11] 就是基于 Monte Carlo 模拟技术加载到 Excel 上专门用于风险分析的专业软件, 为 Excel 增添了高级模型和风险分析功能, 允许在建立模型时应用各种概率分布函数, 对于展开风险评估和数学模拟非常有用. 该软件的分析主要基于 Monte Carlo 的随机模拟方法, 对各种可能出现的结果利用各种概率进行模拟, 得出构成风险的各种事件的发生概率, 对风险的不确定性进行定量的预测, 并能够以各种图表表征分析的结果. 白新明^[12]运用 @Risk 软件对蔬菜中的农药残留进行了定量风险评估, 结果发现蔬菜中农药暴露风险较高, 应该加强蔬菜中农药质量监管力度. 段文佳等^[10]运用 @Risk 软件对水产品中的甲醛进行了定量风险评估, 表明中国普

通居民仅通过食用水产品途径的甲醛膳食暴露尚不存在健康风险。

本文在前期调查饮用水源水体微囊藻毒素污染现状的基础上,采用@Risk7.0软件对水源水中痕量微囊藻毒素对人体造成的健康危害做出风险评估,从而对其受污染程度及分布特征做出科学的评价和对不同人群产生的健康危害进行描述,以期为进一步提高我国标准制定的科学性,并为有效控制水源水质污染和更好地保障人民健康提供科学依据和理论基础。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

MCs 标准品:MC-LR(纯度 $\geq 98\%$,CAS101043-37-2)、MC-RR(纯度 $\geq 98\%$,CAS111755-37-4) Taiwan Algal Science Inc.;MC-YR(纯度 $\geq 98\%$,CAS101064-48-6)瑞士 ENZO 公司;甲醇、三氟乙酸(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);磷酸二氢钾(分析纯,天津化学试剂厂);超纯水(18.2 M Ω ·cm,Thermo Scientific 公司);广州市珠江水域的水。

1.2 仪器与设备

Agilent 1100 高效液相色谱仪及数据分析平台附带荧光检测器(美国,Agilent 公司);高效液相色谱柱:5 μm ,250 mm $\times$ 4.6 mm i. d(美国,Agilent 公司);PH 计(PHS-3C,上海雷磁仪器厂);Thermo Scientific 超纯水仪(Thermo 公司);电热恒温水浴锅(上海一恒科学仪器有限公司);离心机(美国,Sigma 公司);循环水式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司);旋转蒸发器(上海亚荣蒸发仪器厂);不锈钢筛(500 目);抽滤瓶(津腾仪器厂);GF/C 玻璃纤维滤膜和 0.45 μm 乙酸纤维素酯滤膜(上海兴亚净化材料厂);固相萃取装置与 C18 固相萃取小柱(SPE 柱,500 mg/6 mL,广州特克斯科学仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 水样的采集

广州珠江河道水源作为中心城区的备用水源,污染严重,根据省、市环保部门监测,近年来水源水质的 16 项综合指标,低于 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》V 类标准的要求。而位于广州市饮用水源保护区内珠江西航道的西村水厂、石门水厂的水源水质状况处于极差状态长期达不到地表水环境 III 类标准^[13]。所以本文主要针对珠江西航道进行水样采集研究。具体为于 2016 年 1~6 月采集珠江西航道广州市河段水样,该河段共设置了 5 个采样

点(如图 2),平均每个月每个采样点采样 3 次,6 个月共采集 90 个数据。每次用采水器在水下 0.5 m 处进行采集 1 500~2 000 mL 水样,装入干净塑料瓶中带回备检。

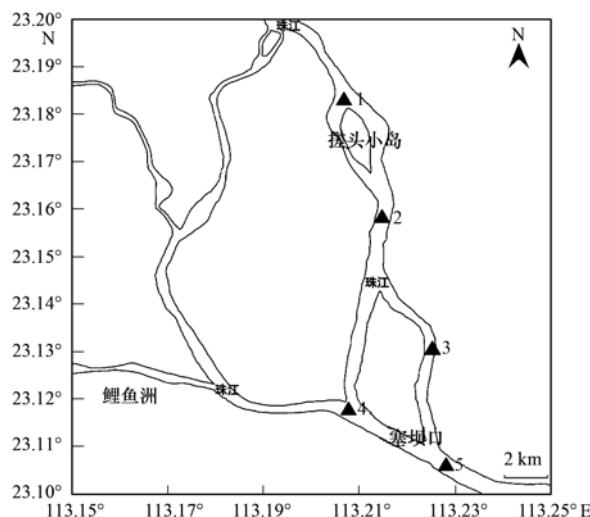


图 2 采样点分布示意

Fig. 2 Location of sampling sites

1.3.2 水样中微囊藻毒素的检测

(1) 样品的前处理

用 500 目的不锈钢筛过滤,除去水样中大部分浮游生物和悬浮物。取过滤的水样 1 200 mL 于玻璃杯式滤器中,依次经 GF/C 玻璃纤维滤膜和 0.45 μm 乙酸纤维素酯滤膜减压过滤。准确量取 1 000 mL 滤液置于棕色试剂瓶中。

水样处理:依次用 10 mL 100% 的甲醇和 10~15 mL 纯水活化 C18 固相萃取小柱——滤液(控制流速为 8~10 mL $\cdot$ min⁻¹)——依次用淋洗溶液[10 mL 水;10 mL 20% (体积分数) 甲醇溶液]淋洗 C18 固相萃取小柱——10 mL 洗脱溶液(用甲醇将 0.1 mL 三氟乙酸定容至 100 mL)洗脱微囊藻毒素——洗脱液在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下用旋转蒸发器浓缩吹干,用 0.5 mL 100% 甲醇溶解以供测定用。

(2) 分离条件

实验中微囊藻毒素的测定主要采用 HPLC 方法。HPLC 的分离条件:色谱柱温度:35 $^{\circ}\text{C}$;流动相:甲醇与磷酸盐缓冲溶液按体积比 60:40 混合;流速 1 mL $\cdot$ min⁻¹;检测器:紫外可见光检测器,波长 238 nm;进样量为 50 μL 。

1.4 风险评估的方法

1.4.1 暴露评估模型的构建

人体暴露于污染物主要有 3 种途径:摄入、吸入和皮肤吸收,其所占比重因污染物不同而不同。

本文主要研究经摄入饮用水暴露引起的风险,以直接饮水途径微囊藻毒素 MC-LR 和 MC-RR 的日暴露量,基于 Monte Carlo 模拟以 @Risk 7.0 软件为操作平台,采用 Bootstrap 抽样方法量化不确定度。每个 Bootstrap 样本进行 10 000 次 Monte Carlo 模拟,可获得不同百分位值(P5 ~ P95),确定其不确定度。采用概率评估方法构建暴露评估模型。

考虑到不同暴露途径暴露机理亦不同,不同暴露途径采用不同的暴露剂量计算公式。参照美国环保署(USEPA)化学污染物健康风险的暴露评估模型,采用日暴露量(CDI)对水源水中微囊藻毒素的安全性及对不同人群不同途径的健康风险进行评估。日暴露量 $[\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}]$ 的表征公式如下。

饮水途径日暴露量计算^[14]:

$$\text{CDI} = \frac{c \times \text{IR} \times \text{EF} \times \text{ED}}{\text{BW} \times \text{AT}}$$

式中, c 为水体中污染物的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; IR 为饮水量, $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$; EF 为暴露频率,饮水为每日必需,所以该值为 $365\text{ d}\cdot\text{a}^{-1}$; ED 为暴露历时, a; BW 为平均人体体重, kg; AT 为平均时间,为 $\text{ED} \times 365\text{ d}\cdot\text{a}^{-1}$ 。本文根据世界卫生组织(WTO)建议我国的标准成人体重为 70 kg,日饮水量为 $2\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$; 儿童体重 16 kg,日饮水量为 $1\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$ 计算。

1.4.2 风险描述模型的构建

根据水环境中污染物的特性一般分基因毒物质(包括放射性污染物和化学致癌物)和躯体毒物质(即非致癌物),采用 USEPA 推荐的水环境健康风险评价模型,从饮水暴露途径计算水源水体中 MCs 带来的致癌风险和非致癌风险。

(1) 化学致癌物所致健康危害风险模型

采用 USEPA 推荐的化学致癌物所致的健康危害风险公式为^[15]:

$$R_i^c = [1 - \exp(-D_i q_i)]/70$$

式中, R_i^c 为化学致癌物 i 通过饮水途径产生的平均个人致癌年风险, a^{-1} ; 70 为中国人群的平均寿命, a; D_i 为化学致癌物 i 通过饮水途径的单位体重日均暴露量,即上文中的 CDI, $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$; q_i 为化学致癌物 i 通过饮水途径的致癌强度系数,目前国际上还没有公认的微囊藻毒素的致癌强度系数,本文根据范春等^[16]的研究利用致癌物的致癌强度系数的公式来计算,公式如下:

$$\text{CPI} = \frac{(\text{OR} - 1) \times \text{LR}}{D}$$

式中,CPI 是从人群资料估算的致癌强度系数即文

中的 q_i , $\text{kg}\cdot\text{d}\cdot\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; OR 是暴露人群患癌的比值比,无量纲,根据俞顺章等^[17]对上海 8 万居民定群研究结果显示饮用河水者发生肝癌的 OR 为 1.246; LR 表示当地整体人群中个体的终身患癌危险度,无量纲,按照我国人群中个体终身患癌的危险度 6.2×10^{-3} 计算^[16]。D 为暴露人群的终身日平均暴露剂量, $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 。尚无 MC-RR 的致癌强度系数,参照孟元华等^[18]对 MCs 毒性的研究方法,将 MC-RR 的致癌强度设定为 MC-LR 的五分之一。

(2) 非致癌健康风险评价模型

采用美国环保署(USEPA)推荐的健康风险评价模型对珠江西航道水体中微囊藻毒素的非致癌健康风险进行评价。非致癌风险通常用风险指数(hazard index, HI)进行描述^[19],计算公式如下:

$$\text{HI} = \frac{\text{CDI}}{\text{RfD}}$$

式中,RfD 为微囊藻毒素的参考剂量,目前国际上公认的用 TDI 代替 MC-LR 的 RfD 为 $0.04\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ ^[20];但是尚无 MC-RR 参考剂量权威参考值,也没有 TDI 的相关数据,本文参照孟元华等^[18]的研究方法将 MC-RR 的 RfD 选用 $0.2\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ 估算。

通常认为通过计算公式得到的 HI 以 1 为基准:若 $\text{HI} > 1$,说明对人体有危害,即暴露高于参考剂量者为可能有危险;若 $\text{HI} \leq 1$ 则说明危害程度较小,即暴露水平低于参考剂量为不大可能有危险^[21]。

1.5 数据分析

以上模拟抽样过程采用美国 Palisade 公司出品的基于 Monte Carlo 模拟技术的 @Risk 7.0 专业风险分析软件环境下运行,且评估中使用的各种参数对应的概率分布采用 @Risk 7.0 提供的标准分布函数来显示。

2 结果与分析

2.1 HPLC 对微囊藻毒素的分析检测

以国标 GB/T 20466-2006 推荐的 HPLC 分析方法为基础,根据实验仪器对分离条件进行优化与检测方法学考察^[22],各标准物质的出峰顺序和出峰时间为 MC-RR(4.2 min)、MC-YR(5.1 min)、MC-LR(6.8 min),检测样品在 7 min 内出峰完毕,结果如图 3 所示。

2.2 水中微囊藻毒素的浓度水平及分布特征

2.2.1 水样中微囊藻毒素浓度分布特征

本次调查的水样中,主要检测到的是 3 种微囊藻毒素 MC-LR、MC-RR 和 MC-YR(如表 1)。90 件

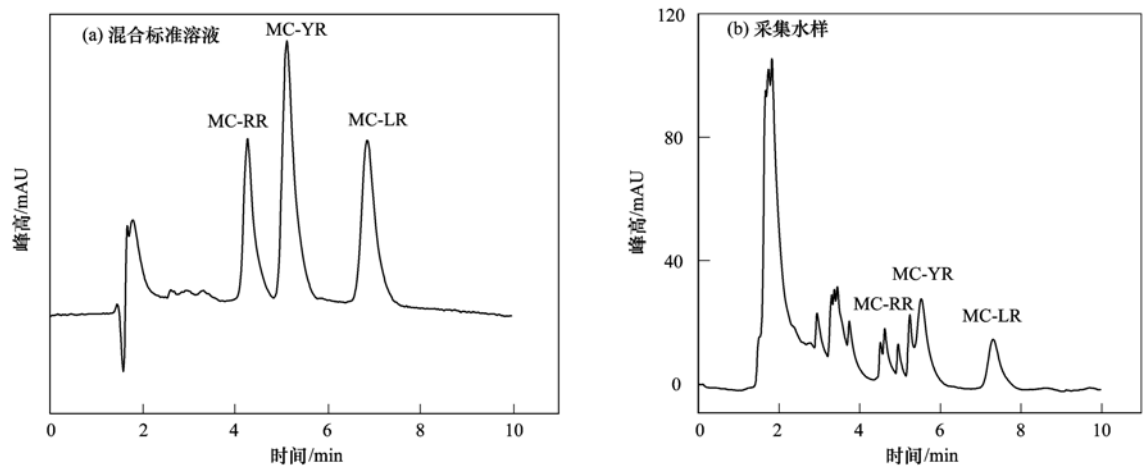


图3 微囊藻毒素混合标准溶液与采集水样的 HPLC 色谱图
Fig. 3 HPLC chromatogram of MCs standards and water samples

表1 水样中微囊藻毒素的检测结果分析表

Table 1 Results of analysis of MCs in water samples

毒素种类	样品数/件	检出数/件	检出率/%	MC 质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
				范围	平均值
MC-LR	90	43	47.78	0.028 5 ~ 0.279 6	0.066 8
MC-RR	90	46	51.11	0.001 7 ~ 0.386 3	0.074 4
MC-YR	90	19	21.11	0.003 0 ~ 0.136 2	0.010 5

水样中,MC-LR 检出 43 件,检出率为 47.78%,检测范围为 $0.028\ 5\sim0.279\ 6\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,均值为 $0.066\ 8\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;MC-RR 检出 46 件,检出率为 51.11%,检测范围为 $0.001\ 7\sim0.386\ 3\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,均值为 $0.074\ 4\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;MC-YR 检出 19 件,检出率为 21.11%,检测范围为 $0\sim0.136\ 2\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,均值为 $0.010\ 5\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.珠江西航道水域广州河段中微囊藻毒素主要以 MC-RR 和 MC-LR 为主,但 3 种微囊藻毒素的检出限都低于 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (我国饮水中微囊藻毒素含量标准).

2.2.2 水样中微囊藻毒素的空间分布特征

水源水体中微囊藻毒素的污染情况除了与其周围的地理位置和环境有直接的关系,如图 4 是 5 个采样位点水体中微囊藻毒素的分布,从中可以看出 4 号和 5 号采样点的水体中微囊藻毒素的种类和质量浓度较高,这两个采样点的水体中同时检测到了 3 种微囊藻毒素 MC-LR、MC-RR 和 MC-YR,这 3 种微囊藻毒素 MC-LR 的质量浓度最高.其它 3 个采样点也都检测到微囊藻毒素,但 1 号点 MC-LR 和 MC-YR 的质量浓度都比较低.

2.2.3 水样中微囊藻毒素的时间分布特征

水源水体中微囊藻毒素的污染除了与其周围的地理位置有直接的关系外,也与时间的变化有关.图 5 是水样中微囊藻毒素的时间分布,从中可以看出微囊藻毒素 MC-YR 的浓度明显低于其他两种微

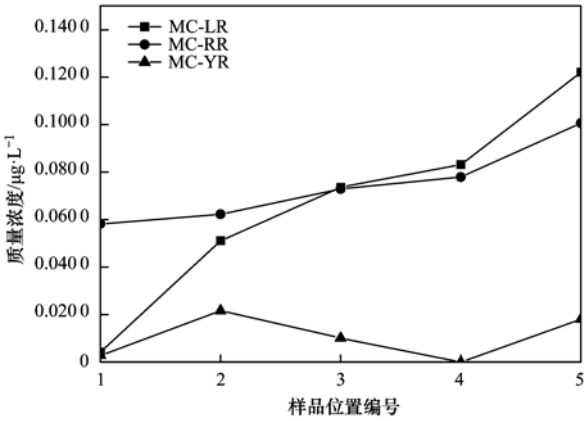


图4 不同的采样点水源水体中微囊藻毒素的检测结果
Fig. 4 Concentration of MCs in source water at different sampling sites

囊藻毒素. 3 月虽然气温不低,但从检测的数据分析可知,微囊藻毒素 MC-LR 的质量浓度变化最大,这是因为藻的生长较慢需要一定的时间,但当 4 月生长条件如温度显著升高时,藻菌体生长加快,菌体老化自溶现象也会显著增加,释放在水体中的藻毒素质量浓度变大,之后 MC-RR 和 MC-YR 的质量浓度就持续上升,MC-RR 的上升幅度大于 MC-YR.

2.3 水源水体中微囊藻毒素的暴露评估

应用基于 Monte Carlo 模拟技术的@Risk7.0 概率评估专用软件,开展水源水体中微囊藻毒素的暴

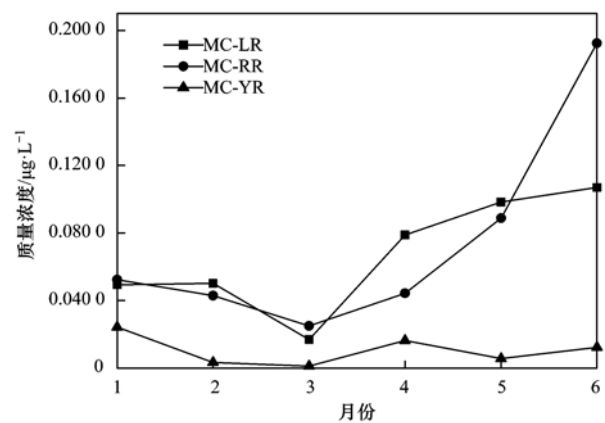


图5 不同时间水源水体中微囊藻毒素的检测结果

Fig. 5 Concentration of MCs in source water at different time

露量评估. 由于微囊藻毒素 MC-YR 的检出率很低, 本文忽略, 所以只针对 MC-RR 和 MC-LR 进行风险评估. 评估中使用的各种参数对应的概率分布采用 @Risk7. 0提供的标准分布函数来表示.

2. 3. 1 未检出样本浓度的处理

对于污染物, 未检出并不代表样品中不含该物质. 尽可能接近实际地来表述这些未检出样本的浓度, 有利于对敏感人群和高暴露人群的保护. 按照世界卫生组织 (WTO) 和美国环保署 (USEPA) 建议的数据处理方法, 即 1/2 检出限 (LOD) 替换处

理^[23]. 所以 MC-LR 和 MC-RR 都选择 1/2LOD 作为未检出样本的浓度 (MC-LR, 0. 000 5 μg·L⁻¹; MC-RR, 0. 002 μg·L⁻¹).

2. 3. 2 水中微囊藻毒素质量浓度的分布拟合

本文应用 @Risk7. 0 软件对处理后的样本进行拟合, 水体中 MCs 质量浓度数据属于样本数据, 同时属于连续数据, 拟合后得出的分布有 Logistic、Normal、ExtValueMin、Laplace、Expon 等. 然后拟合, 结合拟合优度检验来确定最佳拟合分布^[24]. 拟合优度检验的方法主要有 3 种: Ch-Sq (Chi-Squared) 检验、K-S (Kolmogorov-Smirnov) 检验和 A-D (Anderson-Darling) 检验^[25]. 综合考虑样品的拟合结果 (如表 2), 确定 MC-RR 的污染数据最佳概率拟合分布类型有 Logistic (对数) 和 Expon (指数) 分布, MC-LR 的污染数据最佳概率拟合分布类型有 ExtValueMin、Triang 和 Logistic 分布, 拟合后的各分布参数与样本数据参数进行比较, 结果见表 3. 比较各数据可得, 水源水体中 MC-RR 质量浓度最适的拟合分布为 Logistic (μ 0. 058 064, σ 0. 053 044) (如图 6 所示, 其中 μ 为位置参数, σ 是尺度参数), MC-LR 质量浓度最适的拟合分布为 ExtValueMin (0. 113 91, 0. 098 462), 见图 7.

表 2 水源水体中 MCs 拟合分布及相关参数

Table 2 Fitting distribution and related parameters of MCs in source water

藻毒素	拟合分布	分布参数		拟合度检验排序			50% 置信值	90% 置信值	95% 置信值
		均值	标准差	K-S	A-D	Chi-Sq			
MC-RR	Logistic	0. 058 06	0. 096 21	1	1	1	0. 058 06	0. 174 61	0. 214 25
	Expon	0. 073 80	0. 074 12	2	3	3	0. 051 05	0. 170 35	0. 221 73
	ExtValueMin	0. 057 08	0. 126 28	1	3	4	0. 077 82	0. 196 3	0. 221 94
MC-LR	Logistic	0. 055 64	0. 086 89	2	1	5	0. 055 64	0. 160 90	0. 196 69
	Triang	0. 112 28	0. 077 98	8	—	1	0. 098 90	0. 160 90	0. 258 85

图 6 和 7 中横坐标代表 MC-RR 或 MC-LR 的质量浓度, 将质量浓度分区, 每个区间的长度为组距, 矩形面积代表该组的频率, 即落在此区间内的样本占总样本的比例, 纵坐标是频率除以组距得到的; 曲线是最适合分布的概率分布. 从矩形形状和图形的符合程度即可以直观地观察到拟合结果.

2. 3. 3 日暴露量计算

使用 @Risk 7. 0 软件, 随机从水体中微囊藻毒素的浓度分布中抽取数值计算不同人群通过直接饮水途径微囊藻毒素 MC-LR 和 MC-RR 的日暴露量, 每次模拟过程循环 10 000 次, 统计所有的模拟结果如表 4 所示. 成人和儿童的日暴露量出现显著差异 (不同), 表 4 中 P85、P90 和 P95 代表各人群的高暴露位点, 通过对比可知通过饮水暴露途径摄入的

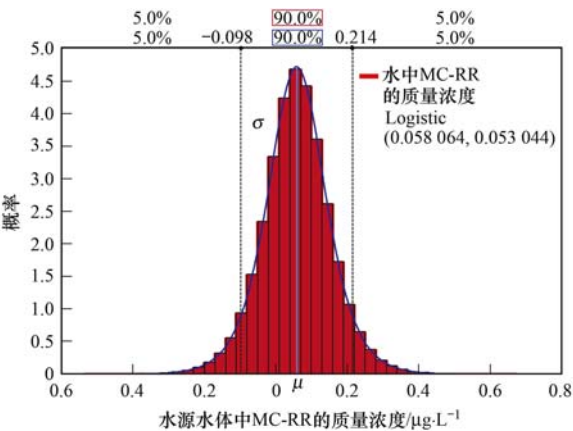


图 6 水源水中微囊藻毒素 MC-RR 的质量浓度拟合后的概率分布

Fig. 6 Probability distribution graph after fitting of MC-RR in source water

表 3 MCs 不同理论分布对整体样本分位数的估计值

Table 3 Estimated value of the quantile for overall sample in different theoretical distribution

项目	污染物	实测值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	类型	预测值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	与实测值相对 相差/%
中位数	MC-RR	ND	Logistic 分布	0.06	—
			Expon 分布	0.05	—
			ExtValueMin 分布	0.08	—
	MC-LR	ND	Logistic 分布	0.06	—
			Triang 分布	0.10	—
P75	MC-RR	0.12	Logistic 分布	0.12	0
			Expon 分布	0.10	16.67
			ExtValueMin 分布	0.15	15.38
	MC-LR	0.13	Logistic 分布	0.16	20
			Triang 分布	0.17	23.53
P90	MC-RR	0.22	Logistic 分布	0.17	22.73
			Expon 分布	0.17	22.73
			ExtValueMin 分布	0.20	0
	MC-LR	0.20	Logistic 分布	0.16	20
			Triang 分布	0.23	15
P95	MC-RR	0.30	Logistic 分布	0.21	30
			Expon 分布	0.22	26.67
			ExtValueMin 分布	0.22	4.35
	MC-LR	0.23	Logistic 分布	0.20	13.04
			Triang 分布	0.26	13.04
P97.5	MC-RR	0.36	Logistic 分布	0.28	22.22
			Expon 分布	0.26	27.78
			ExtValueMin 分布	0.26	7.14
	MC-LR	0.28	Logistic 分布	0.27	3.57
			Triang 分布	0.28	0

表 4 通过饮水途径摄入的 MCs 的日暴露量

Table 4 Percentile of the average daily intake of MCs by means of drinking water

项目	日暴露量(CDI)/ $\mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$			
	MC-RR		MC-LR	
	成人	儿童	成人	儿童
平均值	0.001 658 464	0.003 627 89	0.001 630 711	0.003 567 18
P50	0.001 658 5	0.003 627 9	0.002 222 8	0.004 862 3
P85	0.004 287 4	0.009 378 6	0.005 055 4	0.011 058 7
P90	0.004 988 1	0.010 911 5	0.005 600 3	0.012 250 7
P95	0.006 119 4	0.013 386 1	0.006 340 7	0.013 870 2

MCs, 儿童的 MCs 日暴露量高于成人两倍多, 这表明儿童比成人更易于受到 MCs 污染的威胁.

2.4 水源水体中 MCs 的风险描述

风险描述(risk characterization)是在危害识别、危害描述和暴露评估的基础上, 定量或定性估计(包括伴随的不确定性)在特定条件下相关人群发生不良影响的可能性和严重性.

2.4.1 水源水体中 MCs 的致癌风险描述

采用暴露参数和致癌风险的计算公式, 利用@Risk7.0风险分析软件, 随机从水体中 MCs 的浓度分布中抽取数值计算不同人群通过直接饮水途径摄入 MC-RR 和 MC-LR 的致癌风险. 每次模拟过程循

环10 000次, 统计模拟的结果如表 5. MC-RR 致癌年风险小于 MC-LR 的致癌年风险, 水体中主要以 MC-LR 的危害为主. 参照部分机构^[26]推荐的人群致癌风险最大可接受水平和可忽略水平的表 6, 水源水体中 MCs 的致癌年风险均在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$, 成人和儿童的 MC-RR 致癌风险均低于 USEPA (1×10^{-4}) 和 ICRP (5×10^{-5}) 最大可接受风险水平, 儿童 MCs 致癌年风险高于成人. 在高暴露条件下儿童 MC-LR 的致癌年风险数值大于 10^{-4} , 超过了 USEPA 的最大可接受范围; 对成人的致癌暴露风险数值大于 ICRP (5×10^{-5}) 的最大可接受风险水平, 说明水源水体中的 MC-LR 对成人和儿童的健康有显著的

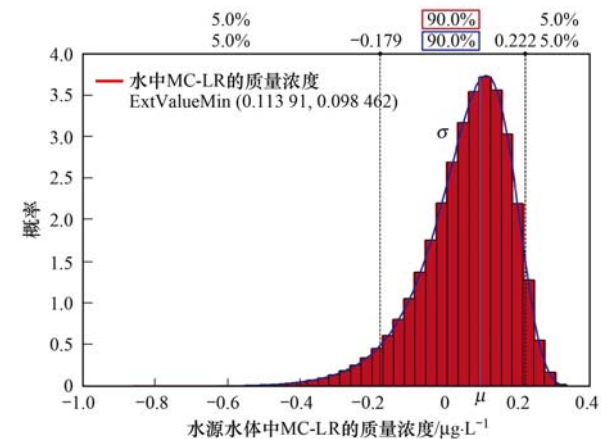


图7 水源地水中微囊藻毒素 MC-LR 的质量浓度拟合后的概率分布

Fig. 7 Probability distribution graph after fitting of MC-LR in source water

致癌风险.

2.4.2 水源水体中非致癌风险的描述

采用暴露参数和非致癌风险指数 (HI) 的计算公式,利用@Risk7.0 风险分析软件,随机从水源水体中微囊藻毒素的浓度分布中抽取数值计算不同人群通过直接饮水途径摄入 MC-RR 和 MC-LR 的风险.每次模拟过程循环10 000次,统计模拟结果,如表7所示.从计算结果可知,不同人群通过饮水途径摄入的 MCs 非致癌风险指数的平均值,以及在高暴露水平下,即 P90、P95 的非致癌风险指数均小于1,说明人群通过饮水途径摄入的 MCs 对健康造成的风险较小,尤其是摄入 MC-RR 的非致癌风险指数比 MC-LR 的非致癌风险指数降低了一个数量级,说明MC-LR的对人体造成的危害高

表5 饮水途径下 MCs 的致癌暴露风险值

项目	致癌风险			
	MC-RR		MC-LR	
	成人	儿童	成人	儿童
平均值	-0.142 853 008	-123 676 95.67	2.169E-05	4.719 27E-05
P50	1.157E-06	2.53E-06	2.968E-05	6.484E-05
P85	7.021E-06	1.535E-05	6.739E-05	1.47E-04
P90	1.02E-05	2.23E-05	7.463E-05	1.627E-04
P95	1.946E-05	4.253E-05	8.445E-05	1.84E-04

表6 部分机构推荐的人群致癌风险最大可接受水平和可忽略水平

机构	最大可接受 风险水平	可忽略 风险水平	备注
美国环保署 (USEPA)	1×10^{-4}	—	辐射
国家辐射防护委员会 (ICRP)	5×10^{-5}	—	辐射
英国皇家协会	1×10^{-6}	1×10^{-7}	—
荷兰环保署	1×10^{-6}	1×10^{-8}	化学污染物
瑞典环保署	1×10^{-6}	—	化学污染物

表7 饮水途径下 MCs 的非致癌暴露风险值

项目	非致癌风险指数 (HI)			
	MC-RR		MC-LR	
	成人	儿童	成人	儿童
平均值	0.008 292 32	0.018 139 451	0.040 767 767	0.089 179 491
P50	0.008 292 4	0.018 139 6	0.055 569 1	0.121 557 5
P85	0.021 436 8	0.046 893 1	0.126 385 4	0.276 468 2
P90	0.024 940 7	0.054 557 7	0.140 007 8	0.306 267
P95	0.030 596 8	0.066 930 5	0.158 516 9	0.346 755 8

于 MC-RR. MC-RR 和 MC-LR 对儿童的非致癌指数大于成人,所以 MCs 对儿童的危害比较大.

3 讨论

安全风险评估的整个过程始终伴随着不确定性,风险评估的整个过程,尤其在暴露评估和危害特征描述两个步骤中,一方面实验结果的外推导致不确定性,例如从实验动物外推到一般人群以及一般人群外推到特定人群(敏感人群),而实际上存在遗传、年龄、性别、环境(如营养状况)等因素导致的人类个体变异;另一方面数据缺失或局限性导致不确定性,主要包括无法获得 NOVEL、暴露途径存在差异、暴露时限存在差异以及数据缺失等,近几年来,研究者们已逐步建立了更好的方法来处理和降低风险评估中的不确定性,如基准剂量方法(benchmark dose, BMD)和化学物特异性调整系数方法(chemical specific adjustment factor, CSAF)等,美国环保署和加拿大卫生部已逐步将 BMD 法和 CSAF 法用于制定健康指导值^[27].

4 结论

(1)对水源水体进行采样检测分析,MC-LR 的检出率为 47.78%,检测范围为 0.028 5 ~ 0.279 6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;MC-RR 的检出率为 51.11%,检测范围为 0.001 7 ~ 0.386 3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;MC-YR 的检出率为 21.11%,检测范围为 0 ~ 0.136 2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;水源水体中的 3 种微囊藻毒素以 MC-RR 为主,MC-YR 的质量浓度最低.

(2)采用软件@Risk7.0 分布拟合结果显示,MC-LR 质量浓度最适的拟合分布为 ExtValueMin (0.113 91, 0.098 462),MC-RR 的质量浓度最适的拟合分布为 Logistic (0.058 064, 0.053 044).

(3)健康风险评估结果表明,MC-LR 对人体健康危害的风险高于 MC-RR 的风险,儿童比成人更易于受到 MCs 污染的威胁.在高暴露条件下 MC-LR 对儿童健康危害的致癌年风险数值为 $1.47 \times 10^{-4} \sim 1.84 \times 10^{-4}$,大于美国环保署(USEPA)推荐的最大可接受风险水平 1×10^{-4} ;MC-LR 对成人的致癌暴露年风险数值为 $6.739 \times 10^{-5} \sim 8.445 \times 10^{-5}$,大于国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的最大可接受风险水平 5×10^{-5} ;MCs 的非致癌风险指数为 0.008 3 ~ 0.346 8,远低于 1,因此水源水体中的 MCs 对人群健康产生的致癌风险应予以重视.

参考文献:

- [1] Antoniou M G, de la Cruz A A, Dionysiou D D. Cyanotoxins: new generation of water contaminants [J]. Journal of Environmental Engineering, 2005, **131**(9): 1239-1243.
- [2] Sharma V K, Triantis T M, Antoniou M G, et al. Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: a review[J]. Separation and Purification Technology, 2012, **91**: 3-17.
- [3] Bormans M, Lengronne M, Briant L, et al. Cylindrospermopsin accumulation and release by the benthic cyanobacterium *Oscillatoria* sp. PCC 6506 under different light conditions and growth phases[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2014, **92**(2): 243-247.
- [4] 俞顺章, 赵宁, 资晓林, 等. 饮水中微囊藻毒素与我国原发性肝癌关系的研究[J]. 中华肿瘤杂志, 2001, **23**(2): 96-99.
Yu S Z, Zhao N, Zi X L, et al. The relationship cyanotoxin (Microcystin, MC) in pond-ditch water and primary liver cancer in China[J]. Chinese Journal of Oncology, 2001, **23**(2): 96-99.
- [5] 常晶, 陈忠林, 沈吉敏, 等. UV-H₂O₂ 及 UV-O₃ 工艺降解水中微囊藻毒素-LR[J]. 水处理技术, 2015, **41**(9): 40-45.
Chang J, Chen Z L, Shen J M, et al. The degradation of microcystin-LR in water by UV-H₂O₂ AND UV-O₃ processes [J]. Technology of Water Treatment, 2015, **41**(9): 40-45.
- [6] 王大宇. 食品安全风险分析指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2004. 28-90.
- [7] 刘发欣. 区域土壤及农产品中重金属的人体健康风险评估[D]. 成都: 四川农业大学, 2007. 43-69.
Liu F X. The regional health risk assessment of heavy metals in the agricultural products and soil [D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2007. 43-69.
- [8] 钱永中, 李耘, 陈晨. 应用于农药残留对人体暴露评估的蒙特卡洛方法及其进展[J]. 农业质量标准, 2007, (5): 44-47.
Qian Y Z, Li Y, Chen C. Risk assessment of human exposure to residues pesticide using Monte Carlo[J]. Agricultural Quality & Standards, 2007, (5): 44-47.
- [9] 刘潇威, 何英, 赵玉杰, 等. 农产品中重金属风险评估的研究与进展[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(1): 15-18.
Liu X W, He Y, Zhao Y J, et al. Risk assessments for heavy metals in agri-foods[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, **26**(1): 15-18.
- [10] 段文佳, 周德庆, 张瑞玲. 基于蒙特卡罗的水产品中甲醛定量风险评估[J]. 中国农学通报, 2011, **27**(23): 65-69.
Duan W J, Zhou D Q, Zhang R L. Primary study on quantitative risk assessment of dietary formaldehyde in aquatic product by Monte Carlo Simulation [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, **27**(23): 65-69.
- [11] Yuan Y W, Chen C, Zheng C M, et al. Residue of chlorpyrifos and cypermethrin in vegetables and probabilistic exposure assessment for consumers in Zhejiang Province, China[J]. Food Control, 2014, **36**(1): 63-68.
- [12] 白新明. 蔬菜农药残留对人体健康急性风险概率评估研究[J]. 食品科学, 2014, **35**(5): 208-212.
Bai X M. Assessment of acute human health risk of pesticide residues in vegetables[J]. Food Science, 2014, **35**(5): 208-

- 212.
- [13] 曾俊宁, 李莹. “十二五”期间广州市城市集中式饮用水水源水质状况分析[J]. 广州化工, 2016, **44**(16): 160-162.
- Zeng J N, Li Y. Analysis on water quality of centralized drinking water source in Guangzhou during the period of “12th Five-year” [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, **44**(16): 160-162.
- [14] 王超, 彭涛, 吕怡兵, 等. 江南某城市饮用水及其水源水中微囊藻毒素调查及初步健康风险评估[J]. 环境化学, 2014, **33**(7): 1237-1238.
- [15] 韩芹芹, 王涛, 杨永红. 乌鲁木齐市主要饮用水源地水质健康风险评估[J]. 中国环境监测, 2015, **31**(1): 57-63.
- Han Q Q, Wang T, Yang Y H. Environmental health risk assessment of the main drinking water sources of Urumqi [J]. Environmental Monitoring in China, 2015, **31**(1): 57-63.
- [16] 范春, Love E J, 翟平阳, 等. S 江水中有机毒物致肝癌的危险度评价[A]. 见: 中国环境诱变剂学会致癌专业委员会 09 年学术会议论文汇编[C]. 洛阳: 中国环境诱变剂学会, 2009. 15-21.
- [17] 俞顺章, 陈文, 李景, 等. 上海南汇县原发性肝癌危险因素的定义研究[J]. 中华流行病学杂志, 1995, **16**(1): 22-24.
- [18] 孟元华, 朱鹏飞, 龚燕, 等. 太湖水产品中微囊藻毒素-RR 的污染状况及初步健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, **7**(5): 1794-1797.
- Meng Y H, Zhu P F, Gong Y, *et al.* Pollution status and preliminary health risk assessment of microcystin-RR in aquatic products of Taihu lake[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, **7**(5): 1794-1797.
- [19] 詹晓静, 向垒, 李彦文, 等. 农田土壤中微囊藻毒素污染特征及风险评估[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(7): 2129-2136.
- Zhan X J, Xiang L, Li Y W, *et al.* Investigation and risk evaluation of microcystins in agricultural soils [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(7): 2129-2136.
- [20] U. S. EPA. The risk assessment guidelines of 1986[R]. EPA/600/8-87/045, Washington, DC: Office of Health and Environmental Assessment, 1987.
- [21] 张明, 唐访良, 徐建芬, 等. 杭州贴沙河微囊藻毒素污染特征及健康风险评估[J]. 环境监测管理与技术, 2016, **28**(1): 27-31.
- Zhang M, Tang F L, Xu J F, *et al.* Characteristics and health risk assessment of microcystins pollution in Tiesha River[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2016, **28**(1): 27-31.
- [22] 王阳, 徐明芳, 曾晓琮, 等. CE 和 HPLC 测定水源水体中微囊藻毒素方法比较[J]. 食品科学, 2016, **37**(22): 210-215.
- Wang Y, Xu M F, Zeng X C, *et al.* Comparison of HPLC with CE for estimation of microcystins in drinking water sources[J]. Food Science, 2016, **37**(22): 210-215.
- [23] 叶孟亮, 聂继云, 徐国锋, 等. 苹果中 4 种常用农药残留及其膳食暴露评估[J]. 中国农业科学, 2016, **49**(7): 1289-1302.
- Ye M L, Nie J Y, Xu G F, *et al.* Residue and dietary exposure risk assessment of four pesticides in apple [J]. Scientia Agricultural Sinica, 2016, **49**(7): 1289-1302.
- [24] 柴志妮. 饮用水中氯酸盐和亚氯酸盐的风险评估[D]. 天津: 天津科技大学, 2010. 21-46.
- Chai Z N. Risk assessment to chlorate and chlorite in drinking water[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2010. 21-46.
- [25] 谷传玲, 王俊平, 王硕. 饮用水中重金属的暴露评估[J]. 食品工业科技, 2011, **32**(11): 374-376, 423.
- Gu C L, Wang J P, Wang S. Exposure assessment for heavy metals in drinking water[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, **32**(11): 374-376, 423.
- [26] 陆蓓蓓. 合肥市水源与饮用水中增塑剂污染调查和健康风险评估[D]. 合肥: 安徽医科大学, 2013. 71-89.
- Lu B B. Investigation of pollution and health risk assessment on plasticizers in source and drinking water of Hefei [D]. Hefei: Anhui Medical University, 2013. 71-89.
- [27] 刘兆平, 刘飒娜, 马宁. 食品安全风险评估中的不确定性[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, **23**(1): 26-30.
- Liu Z P, Liu S N, Ma N. Uncertainties in food safety risk assessment[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2011, **23**(1): 26-30.

CONTENTS

Estimating the Secondary Organic Aerosol Concentration and Source Apportionment During the Summer and Winter in the Nanjing Industrial District	LIU Jing-da, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1733)
Modeled Deposition of Fine Particles in Human Airway in Northern Suburb of Nanjing	LIANG Jing-shu, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (1743)
Concentration Characteristics and Influencing Factors of Atmospheric Particulate Matters in Spring on Weizhou Island, Beihai, Guangxi Province	GAO Yuan-guan, ZHANG Kai, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (1753)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Dajiuahu, Shennongjia, China	JIN Meng-yun, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1760)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs in Spring in Cangzhou City	DUAN Jing-chun, ZHOU Xue-ming, ZHANG He-feng, <i>et al.</i> (1769)
Emission Characteristics of Residential Coal Combustion Flue Gas in Beijing	LIANG Yun-ping, ZHANG Da-wei, LIN An-guo, <i>et al.</i> (1775)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs from a Municipal Solid Waste Composting Plant	SHAO Zhu-ze, ZHENG Guo-di, WANG Yuan-gang, <i>et al.</i> (1783)
Degradation Characteristics of Composite CVOCs by Non-thermal Plasma	JIANG Li-ying, ZHANG Di, GUO Hai-qian, <i>et al.</i> (1792)
Chemical Compositions and Source Apportionment of Road Dust in Yuncheng	WU Yuan-yuan, LI Ru-mei, PENG Lin, <i>et al.</i> (1799)
Pollution Risk of Heavy Metals in Dust from the Building Along Elevated Road; A Case Study in Changzhou	YAO Jing-bo, WANG Ming-xin, QI Jin-di, <i>et al.</i> (1807)
Characteristics of Stable Isotope in Precipitation and Its Relationship with ENSO in Shanghai	DONG Xiao-fang, DENG Huang-yue, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (1817)
Effects of DOC + CDPF on Emission Characteristics of Heavy-duty Diesel Vehicle	ZHANG Yun-hua, LOU Di-ming, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (1828)
Accumulated Health Risk Assessment of Arsenic in Drinking Water of Major Cities of China	ZHANG Qiu-qi, PAN Shen-ling, LIU Wei, <i>et al.</i> (1835)
Health Risk Assessment of Microcystins from Drinking Water Source by Monte Carlo Simulation Method	WANG Yang, XU Ming-fang, GENG Meng-meng, <i>et al.</i> (1842)
Potential Risk and Distribution Characteristics of PPCPs in Surface Water and Sediment from Rivers and Lakes in Beijing, China	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (1852)
Assessment of the Spatial-temporal Distribution Characteristics and Main Affecting Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Spring and Summer at the Changjiang Estuary and Adjacent Areas	SUN Yu-yan, BAI Ying, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (1863)
Complexation Between Copper(II) and Colored Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Waste Landfill	XIAO Xiao, HE Xiao-song, GAO Ru-tai, <i>et al.</i> (1873)
Effects of Three Bioretention Configurations on Dissolved Nitrogen Removal from Urban Stormwater	LI Li-qing, HU Nan, LIU Yu-qing, <i>et al.</i> (1881)
Influence of Spatial Pattern of Paddy Field on the Losses of Nitrogen and Phosphorus in Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1889)
Effects of NO ₃ ⁻ -N Loading on the Early-Period Efficiency of Denitrification and Carbon Releasing in Constructed Wetland Filled with Bark ...	JIANG Ying-be, LI Yao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1898)
Effects of Microbial Fuel Cell Coupled Constructed Wetland with Different Support Matrix and Cathode Areas on the Degradation of Azo Dye and Electricity Production	LI Xue-xiao, CHENG Si-chao, FANG Zhou, <i>et al.</i> (1904)
Effects of Anode Materials on Electricity Generation and Organic Wastewater Treatment of 6 L Microbial Fuel Cells	DING Wei-jun, YU Li-liang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Joint-reaction Combined by Ozonation and Coagulation on Aquatic Organic Matters	LIU Hai-long, FU Jing-miao, GUO Xue-feng, <i>et al.</i> (1918)
Disinfection Action of Ultraviolet Radiation and Chlorination on <i>Escherichia coli</i> and Poliovirus	XU Li-mei, ZHANG Chong-miao, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1928)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution on Hydrous Zirconium Oxides Precipitated at Different pH Values	WANG Xing-xing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1936)
Performance of Polymer-based Titanium and Zirconium Oxides Composite Adsorbent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Fluorine from Water	CHEN Jia-kai, NIE Guang-ze, LIU Zhi-ying, <i>et al.</i> (1947)
Effect of Different Adding Means of Ignited Water Purification Sludge on Phosphorus Adsorption and Forms	ZHU Pei-ying, LI Da-peng, YU Sheng-nan (1957)
Law of Pollutant Erosion and Deposition in Urban Sewage Network	SANG Lang-tao, SHI Xuan, ZHANG Tong, <i>et al.</i> (1965)
Fate of Eleven Phthalic Acid Esters in Aerobic Sewage Treatment System	ZHOU Lin-jun, GU Wen, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (1972)
Characteristics of Denitrification Inhibiting Sulfate Reducing Process	JIN Peng-kang, YANG Zhen-rui, LI Rong, <i>et al.</i> (1982)
Enhanced Short-cut Denitrification by Fe ⁽⁰⁾ -activated Carbon and Its Influencing Factors	LÜ Yong-tao, LIU Ting, ZENG Yu-lian, <i>et al.</i> (1991)
Comparison of Operating Performance of Partial Nitrification Systems with Two Different Inhibition Strategies	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (1997)
Effect of Substrate Ratio on Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX in ABR	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (2006)
Effects of Temperature on the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Microbial Community in SCSC-S/Fe	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, ZHU Xiao-xia, <i>et al.</i> (2012)
Analysis on Performance and Microbial Community Dynamics of a Strengthen Circulation Anaerobic Reactor Treating Municipal Wastewater	YANG Bo, XU Hui, FENG Xiu-ping, <i>et al.</i> (2021)
Aerobic Degradation Characteristics of the Quinoline-Degrading strain <i>Ochrobactrum</i> sp. and Its Bioaugmentation in Coking Wastewater	XU Wei-chao, WU Cui-ping, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2030)
Manganese Oxidation Characteristics and Oxidation Mechanism of a Manganese-Oxidizing Bacterium <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16	WAN Wen-jie, XUE Zhi-jun, ZHANG Ze-wen, <i>et al.</i> (2036)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2044)
Nitrogen Removal Performance and Microbial Community Analysis of Activated Sludge Immobilization	XU Xiao-yi, YOU Xiao-lu, LÜ Chen-pei, <i>et al.</i> (2052)
Microbial Structure of an Enhanced Two-phase High-solid Anaerobic Digestion System Treating Sludge	CAO Zhi-ping, WU Jing, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (2059)
Comparative Studies on Soil Actinobacterial Biodiversity After Re-vegetation in the Urban and Rural Hydro-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	QIN Hong, REN Qing-shui, YANG Wen-hang, <i>et al.</i> (2065)
Nitrous Oxide Emissions and Its Influencing Factors from an Agricultural Headwater Ditch During a Maize Season in the Hilly Area of Central Sichuan Basin	TIAN Lin-lin, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (2074)
Effect of Dicyandiamide on N ₂ O Emission in Fallow Paddy Field and Rape Cropping	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2084)
Characteristics of Biochar-mediated N ₂ O Emissions from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (2093)
Characteristics of Soil Respiration and Soil Organic Carbon in Fava Bean Farmland Under Ridge Tillage and Straw Mulching in Southwest China	XIONG Ying, WANG Long-chang, DU Juan, <i>et al.</i> (2102)
Prediction of Distribution of Soil Cd Concentrations in Guangdong Province, China	SUN Hui, GUO Zhi-xing, GUO Ying, <i>et al.</i> (2111)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Suya Lake	ZHANG Peng-yan, KANG Guo-hua, PANG Bo, <i>et al.</i> (2125)
Effects of the Active Components of Humic Acids and Their Proportions on the Dynamics of Lead Transformation and Availability in Purple Alluvial Soil	WANG Qing-qing, JIANG Zhen-mao, WANG Jun, <i>et al.</i> (2136)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals in Particulate Organic Matter of Purple Paddy Soil	LI Qiu-yan, ZHAO Xiu-lan (2146)
Enhanced Sorption of Cetirizine to Loessial Soil Amended with Biochar	WU Zhi-juan, BI Er-ping (2154)
Characteristics and Mechanism of Copper Adsorption from Aqueous Solutions on Biochar Produced from Sawdust and Apple Branch	WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, <i>et al.</i> (2161)
Adsorption of Pb ²⁺ and Cd ²⁺ from Aqueous Solution Using Vermicompost Derived from Cow Manure and Its Biochar	DU Wen-hui, ZHU Wei-qin, PAN Xiao-hui, <i>et al.</i> (2172)
Performance and Mechanism Study of Visible Light-driven C ₃ N ₄ /BiOBr Composite Photocatalyst	BAO Yue, ZHOU Min-yun, ZOU Jun-hua, <i>et al.</i> (2182)